



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08165441 A**(43) Date of publication of application: **25.06.96**

(51) Int. Cl.

C09D 4/02
B41M 5/00
C08F 20/20
C08F 20/34
C08F 20/54
C08F290/06
C09D 4/06
// D21H 19/24

(21) Application number: **07258814**(22) Date of filing: **05.10.95**(30) Priority: **13.10.94 JP 06247675**(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **NOGUCHI HIROMICHI**
KASHIWAZAKI AKIO
KATAYAMA MASATO
NISHIOKA HIROKO
KIMURA MAKIKO
NAKADA YOSHIE

(54) **ACTIVE ENERGY RAY-POLYMERIZABLE
 COMPOSITION, RECORDING MEDIUM
 CONTAINING THE SAME AND METHOD FOR
 FORMING IMAGE USING THE SAME MEDIUM**

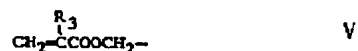
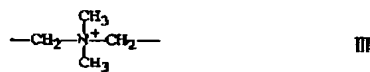
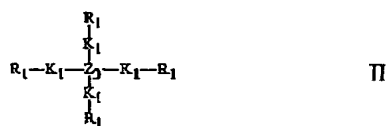
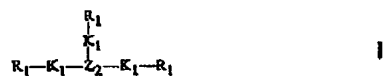
the composition.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new active energy ray-polymerizable composition containing a specific cationic polyacryloyl compound and capable of providing an ink receiving layer having good color developing property, high adhesiveness to a substrate, high absorbing ability and absorbing rate and excellent dyeing property, etc.

CONSTITUTION: This composition contains a cationic polyacryloyl compound of the formula $R_1-K_1-Z_1-K_1-R_1$, formula I, formula II [Z_1 to Z_3 are each a residue derived from polyhydric alcohol or polyepoxide; K_1 is formula III or formula IV; R_1 is formula V or VI (R^3 is H or CH_3), etc.] having ≥ 2 acryloyl groups and cation, preferably at a ratio of 55-98wt.% based on the composition. The polyacryloyl compound is obtained by reacting a polyepoxide such as polyethylene glycol diglycidyl ether with a tertiary amine-containing acryl monomer such as N, N-dimethylamino-2-hydroxypropylacrylamide. Furthermore, further, a polymerization initiator, an acrylic photopolymerizable compound, etc., can be blended into



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165441

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/02	P D W			
B 4 1 M 5/00		B		
C 0 8 F 20/20	MMW			
20/34	MMR	8619-4 J		

D 2 1 H 1 / 3 4 J

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-258814

(22)出願日 平成7年(1995)10月5日

(31)優先権主張番号 特願平6-247675

(32)優先日 平6(1994)10月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 野口 弘道

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 柏崎 昭夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 片山 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線重合性組成物、これを含む記録媒体及びこれを用いた画像形成方法

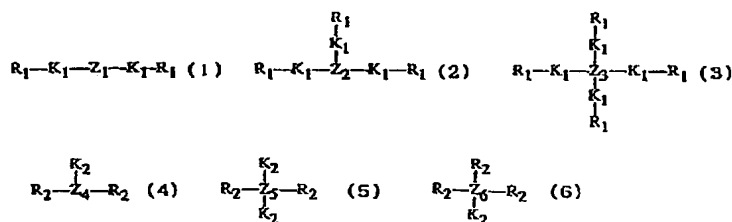
(57)【要約】

【課題】 優れた染着性と紫外線硬化性を有するインク受容層を形成可能な組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)～(6)の化合物を含

有する組成物、これを用いた記録媒体、その製法および画像形成方法。

【化1】



[式中、K₁、K₂はテトラメチルアミン等のカチオン

基、R₁、R₂はアクリロイル基を含む基である]

1

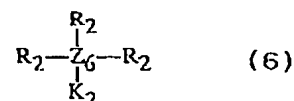
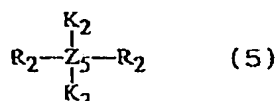
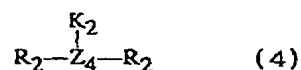
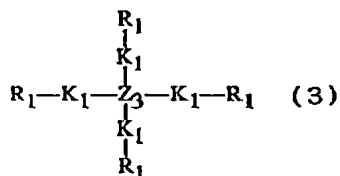
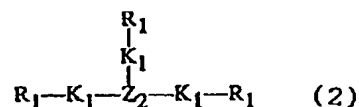
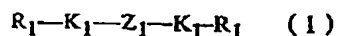
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個以上のアクリロイル基と 1 個以上のカチオン基を分子中に持つ下記一般式 (1) ~ (6) の *

* 何れかで表わされるカチオン性のポリアクリロイル化合物を含有する活性エネルギー線重合性組成物。

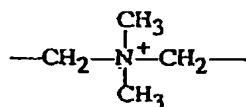
【化 1】



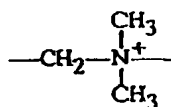
〔式中、Z₁ ~ Z₆ は、多価アルコールまたはポリエポキシドに由来する残基を表わし、

K₁ は各々独立に、

【化 2】

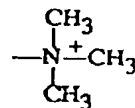


又は



を表わし、

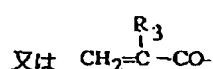
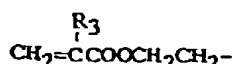
※ K₂ は、
20 【化 3】



を表わし、

R₁ は各々独立に、

※ 【化 4】



(上記式中、R₃ は各々独立に H- または CH₃- を表わす。) を表わし、

R₂ は各々独立に CH₂=CHCOO- または CH₂=C(CH₃)COO- を表わす。]

【請求項 2】 ポリアクリロイル化合物が組成物中に 2 5 重量% 以上含まれる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 ポリアクリロイル化合物が組成物中に 5

★ 0 重量% 以上含まれる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 ポリアクリロイル化合物が組成物中に 5 5 重量% ~ 98 重量% 含まれる請求項 1 記載の組成物。

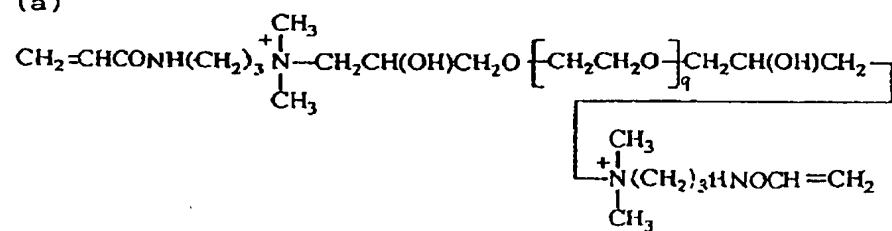
【請求項 5】 前記ポリアクリロイル化合物が下記化合物 (a) ~ (g) から選択される請求項 1 記載の組成物。

【化 5】

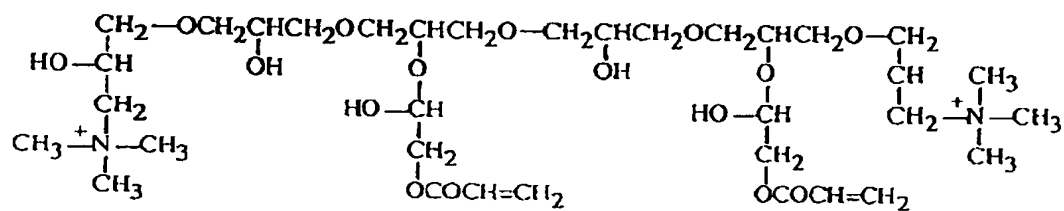
3

4

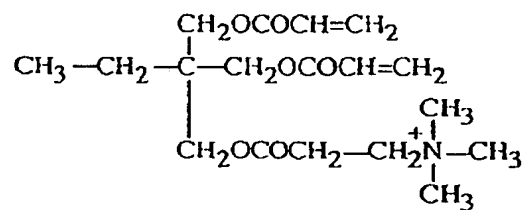
(a)



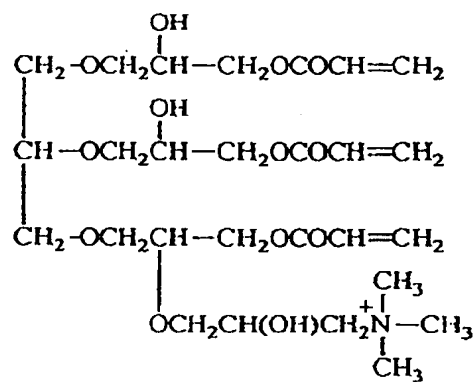
(b)



(c)



(d)

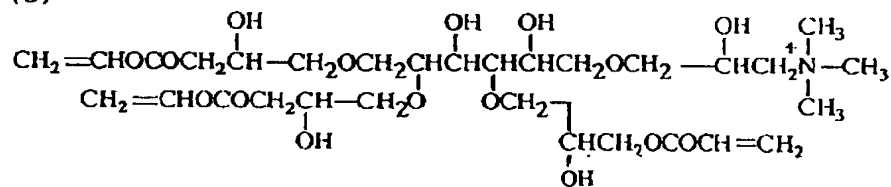


【化6】

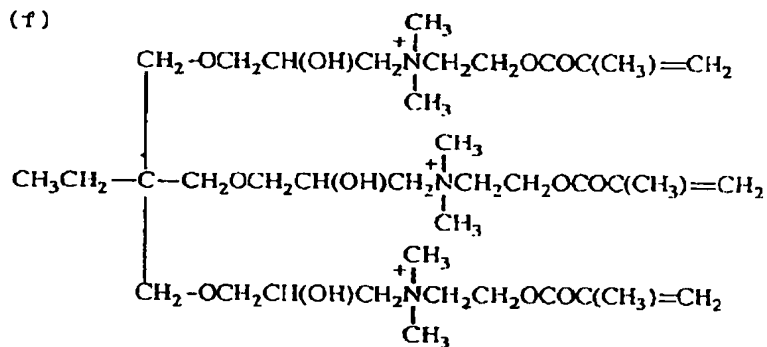
5

6

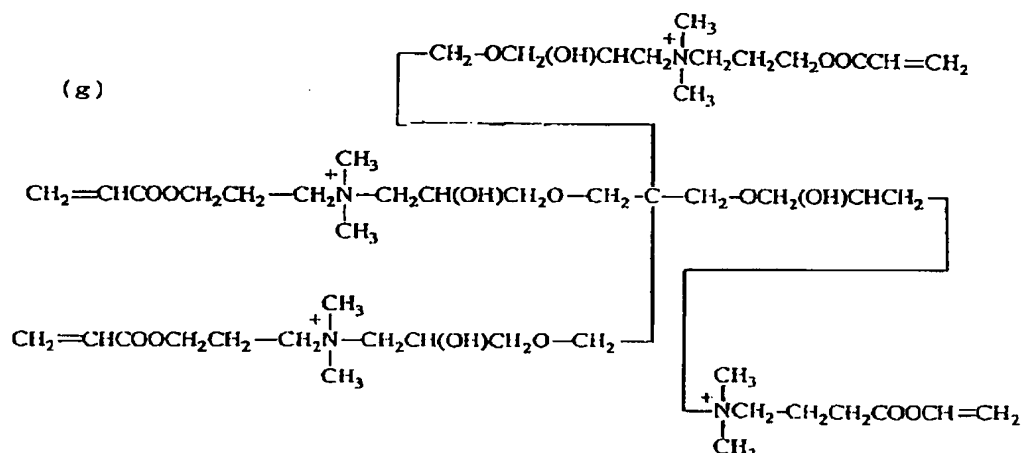
(e)



(f)



(g)



【請求項 6】 活性エネルギー線によって賦活化され得る重合開始剤を更に含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 重合開始剤がポリアクリロイル化合物 100 重量部当り 1~10 重量部含まれる請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】 1 分子中にアクリロイル基を 2 個以上有しカチオン基を有しない光重合性化合物を更に含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】 前記光重合性化合物が、多価アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ウレタン変性ポリエーテル又はポリエステルのアクリル酸エステル、およびエポキシ樹脂のアクリル酸エステルから選択され

* 請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 前記光重合性化合物がポリアクリロイル化合物 100 重量部当り 10~200 重量部含まれる請求項 8 記載の組成物。

【請求項 11】 水溶性高分子を更に含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】 水溶性高分子が、ポリビニルアルコール、カチオン化されたポリビニルアルコール、カチオン化されたデンプン、カチオン性モノマーが少なくとも 15 モル%以上共重合されている水溶性アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、およびポリオキシエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマーから成る群より

選ばれる高分子である請求項 1 1 記載の組成物。

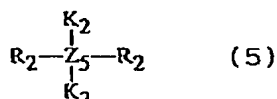
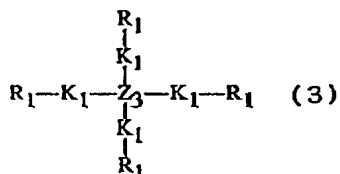
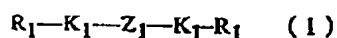
【請求項 1 3】 水溶性高分子の含有量が、組成物中で 5～50 重量%の範囲にある請求項 1 1 記載の組成物。

【請求項 1 4】 分散した白色顔料を、更に含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 5】 白色顔料の含有量が、組成物中 3～30 重量%の範囲にある請求項 1 4 記載の組成物。

【請求項 1 6】 請求項 1 乃至 1 5 の何れか一項記載の活性エネルギー線重合性組成物を基材に塗工し、次いで活性エネルギー線を付与することを特徴とする記録媒体の製造方法。

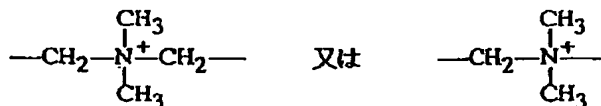
【請求項 1 7】 基材が、インク吸収性に欠けるもので *



〔式中、 $Z_1 \sim Z_6$ は、多価アルコールまたはポリエポキシドに由来する残基を表わし、

K_1 は各々独立に、

【化 8】



を表わし、



(上記式中、 R_3 は各々独立に H-または CH_3 -を表わす。)を表わし、

R_2 は各々独立に $CH_2=CHCOO-$ または $CH_2=C(CH_3)COO-$ を表わす。]

【請求項 2 1】 ポリアクリロイル化合物がインク受容層中に 25 重量%以上含まれる請求項 2 0 記載の記録媒体。

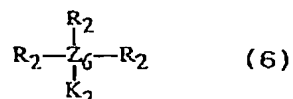
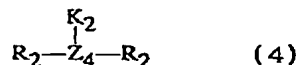
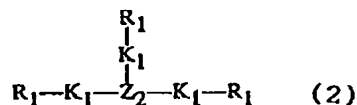
* ある請求項 1 6 記載の製造方法。

【請求項 1 8】 基材が、プラスチックからなる請求項 1 6 記載の製造方法。

【請求項 1 9】 基材が、紙からなる請求項 1 6 記載の製造方法。

【請求項 2 0】 基材にインク受容層を備えた記録媒体において、前記インク受容層が、2 個以上のアクリロイル基と 1 個以上のカチオン基を分子中に持つ下記一般式 (1)～(6) の何れかで表わされるカチオン性のポリアクリロイル化合物の重合体を含むことを特徴とする記録媒体。

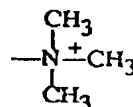
【化 7】



※ K_2 は、

【化 9】

30



を表わし、

R_1 は各々独立に、

【化 1 0】

★【請求項 2 2】 ポリアクリロイル化合物がインク受容層中に 50 重量%以上含まれる請求項 2 0 記載の記録媒体。

【請求項 2 3】 ポリアクリロイル化合物がインク受容層中に 55 重量%～98 重量%含まれる請求項 2 0 記載の記録媒体。

★ 50 【請求項 2 4】 インク受容層が、活性エネルギー線に

よって賦活化され得る重合開始剤を更に含有する請求項20記載の記録媒体。

【請求項25】 重合開始剤がポリアクリロイル化合物100重量部当り1～10重量部含まれる請求項24記載の記録媒体。

【請求項26】 インク受容層が、1分子中にアクリロイル基を2個以上有しカチオン基を有しない光重合性化合物を更に含有する請求項20記載の記録媒体。

【請求項27】 前記光重合性化合物が、多価アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ウレタン変性ポリエーテル又はポリエステルのアクリル酸エステル、およびエポキシ樹脂のアクリル酸エステルから選択される請求項26記載の記録媒体。

【請求項28】 前記光重合性化合物がポリアクリロイル化合物100重量部当り10～200重量部含まれる請求項26記載の記録媒体。

【請求項29】 インク受容層が、水溶性高分子を更に含有する請求項20記載の記録媒体。

【請求項30】 水溶性高分子が、ポリビニルアルコール、カチオン化されたポリビニルアルコール、カチオン化されたデンプン、カチオン性モノマーが少なくとも15モル%以上共重合されている水溶性アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、およびポリオキシエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマーから成る群より選ばれる高分子である請求項29記載の記録媒体。

【請求項31】 基材が、インク吸収性に欠けるものである請求項20記載の記録媒体。

【請求項32】 基材が、プラスチックからなる請求項20記載の記録媒体。

【請求項33】 基材が、紙からなる請求項20記載の記録媒体。

【請求項34】 請求項20記載の記録媒体に、水系インクを付与して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項35】 インクジェット方式を用いてインクを付与する請求項34記載の画像形成方法。

【請求項36】 インクジェット方式がバブルジェット方式である請求項35記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な活性エネルギー線重合性組成物及びこれを用いて形成された記録媒体に関し、とりわけ水系インクの吸収性、堅牢性に優れたインク受容層を形成するのに好適な組成物、これを用いて形成された記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年インクジェット記録方式はデジタル記録方式の中で飛躍的な発展を遂げ、特にオフィスで

使用されるパーソナルコンピュータからの出力機器として広く普及した。これらは、小型で高密度のマルチノズルインクジェット記録ヘッドおよびそれをドライブする精密駆動技術開発と、高画質を実現する印刷適性を具備した記録媒体開発などの結果である。このように普及したインクジェットプリンタの多くには、水を主体とするインクが用いられている。水系インクは、環境保護、人体への影響などの点から、オフィスのみならず産業的な分野においても、今後とも望ましいインク系である。

【0003】このような水系インクに対する適性を有したプリンタ用の記録媒体として現在使用されているインクジェット用紙、OHP用フィルム等は、以下に挙げる様ないくつかの基本的な性能上の課題を残している。

【0004】1) インクジェット用紙では、水系インク中の色材が用紙中においても高湿度環境下で拡散にじみが生じることがあり、耐水堅牢性が十分とはいえない。

【0005】2) OHP用フィルムでは、フィルム自身の耐水性、画像の耐水性がいまだきわめて不十分であるのみならず、使用環境、保存環境への特別な注意が必要であったりする。

【0006】これら課題は、水系インクに対する高速の吸収性を付与する必要から、材料として水溶性の高分子化合物が使用されている結果である。どちらにも共通して、水系インクの記録媒体設計において、受像紙としての耐水性は必然的にインク受容性、吸収性とトレードオフの課題であると考えられていた。

【0007】一方、インクジェットプリンタを産業的な用途でのデジタル印刷装置として応用しようとする流れがある。この用途においては、記録媒体が水系インクの吸収性を持たない場合が多々あり、水系インクを用いる場合には予めインク吸収性の層を形成しておくことが必要である。ここで産業的な用途とは、広くあらゆる記録媒体が対象になっている。例えば、金属板、プラスチック、ゴム、セラミクス、布、皮、ガラス、食品、包装材料等である。具体的な用途としては、プリペイドカード、コンパクトディスク、レーザーディスク、銘板、画像ディスプレイ、FRP板への画像形成、陶器などへの画像形成、捺染、皮の着色、ステンドグラスの作成、絵画の複製、書画の複製などである。これらの基材のほとんどは水系インクの受容性を持たないことは明らかである。

【0008】しかし、従来からある前記した様なインクジェット用に設計されたコート紙用塗料材料、OHPフィルム用の塗料材料では、それを塗布するだけでは、印刷基材としての実用的な要求に応えることは出来ない。その主たる理由は、多様な基材に対する密着性、塗布適性、塗膜の耐久性、塗膜の耐水性、画像の耐水性、擦過性等が非常に不足しているからである。

【0009】上記の様な産業的な用途に必要なインク受

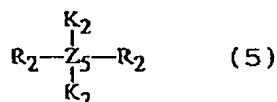
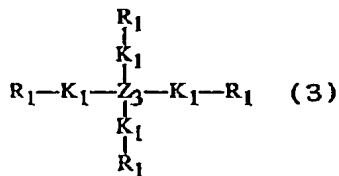
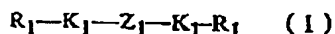
容層塗料等に要求される性能は、良好な色彩発色性ととも、インク受容層が短時間の処理で形成できること、基材に対して高い密着性を有すること、インクの定着時間が短いこと、インク中の色材成分（染料、顔料）が強く染着すること、鮮明で解像度の高い画像が形成できること、堅牢度の高い樹脂層であること等であると考えられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来のインク受容層材料は、この様に、そもそも性能の不十分さを残しているとともに、産業的な用途に対しての転用はほとんど困難と考えられる。

【0011】一方、前記～の要求性能の多くを満足させる目的で、従来から紫外線硬化によってインク受容層を形成する技術が従来より提案されている（特開平1-286886号公報など）。

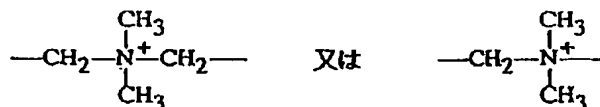
【0012】しかしながら、従来からある水溶性のアクリル酸エステル系の感光性樹脂を用いたインク受容層は、特に近年普及し始めたインクジェットカラープリンタの性能に適合せず、前記の要求性能、とりわけ高い吸



〔式中、 $Z_1 \sim Z_6$ は、多価アルコールまたはポリエポキシドに由来する残基を表わし、 K_1 は各々独立に、

【0018】

【化12】



を表わし、 K_2 は、

* 収能、吸収速度を持ち、特に色材の完全な染着性を満足させるものではない。

【0013】そこで本発明の目的は、インク受容層に求められる前記の要求性能～、とりわけ高い吸収能、吸収速度を持ち、特に色材の完全な染着性を満足させるための組成物およびこれを用いた記録媒体、その製造方法を提供することにある。

【0014】また、本発明は、堅牢性に優れた画像を提供するための画像形成方法を提供することを目的とする。

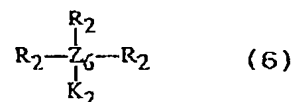
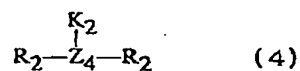
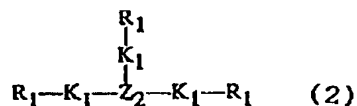
【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明により達成できる。

【0016】すなわち本発明の活性エネルギー線重合性組成物は、2個以上のアクリロイル基と1個以上のカチオン基を分子中に持つ下記一般式（1）～（6）の何れかで表わされるカチオン性のポリアクリロイル化合物を含有する活性エネルギー線重合性組成物である。

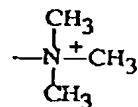
【0017】

【化11】



※【0019】

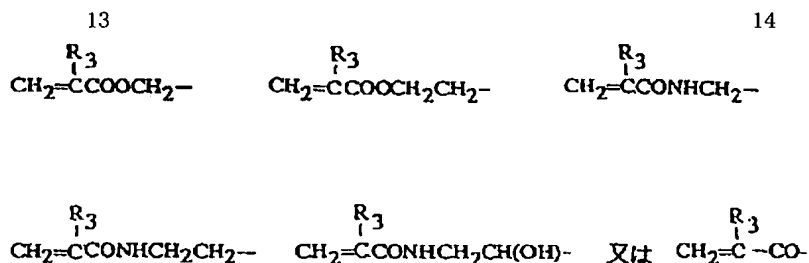
【化13】



を表わし、 R_1 は各々独立に、

【0020】

【化14】



(上記式中、R₁は各々独立にH-またはCH₃-を表わす。)を表わし、R₂は各々独立にCH₂=CHCOO-またはCH₂=C(CH₃)COO-を表わす。]また、本発明の記録媒体の製造方法は、上記活性エネルギー線重合性組成物を基材に塗工し、次いで活性エネルギー線を付与することの特徴とする。

【００２１】また、本発明の記録媒体は、基材にインク受容層を備えた記録媒体において、前記インク受容層が、前記一般式（１）～（６）の何れかで表わされるカチオン性のポリアクリロイル化合物の重合体を含むことを特徴とする。

【００２２】また、本発明の画像形成方法は、上記記録媒体に、水系インクを付与して画像を形成することを特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明者らは、例えばインク受容層、特に近年普及し始めたインクジェットカラープリンタの性能に適合し、前記～の要求性能、とりわけ高い吸収能、吸収速度を持ち、特に色材の完全な染着性を満足させるための水系インクジェットインク用の記録層構成材料について研究した結果、前記一般式（１）～

(6) のカチオン性のポリアクリロイル化合物が非常に良好な作用効果を奏し、要求性能の多くが満足されるこ

* とを見出し、本発明を完成するに至った。

【００２４】すなわち、本発明は活性エネルギー線重合性、とりわけ紫外線硬化性の材料に関する発明であり、一般式（１）～（６）の化合物が有する２個以上のアクリロイル基が主として紫外線硬化性の作用を呈し、この化合物が有する１個以上のカチオン基が染料または顔料分散体が染着する部位としての作用を呈する。これら作用の相乗の結果、この化合物を含有する本発明の組成物は、基材の塗布後、紫外線、電子線等の照射によって短時間に実質固体で且つ染着性に優れたインク受容層を形成する。

【0025】以下、本発明を更に詳細に説明する。

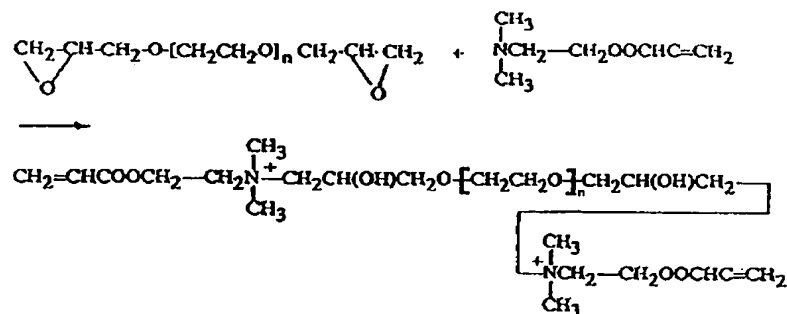
20 【0026】本発明の組成物を構成する基本的な成分は、2個以上のアクリロイル基と1個以上のカチオン基を分子中に持つ前記一般式(1)～(6)の何れかで表わされるカチオン性のポリアクリロイル化合物である。この化合物の合成方法としては例えば以下の様な合成ルートが挙げられる。

【0027】合成ルート1) 2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシドに第3級アミンを持つアクリルモノマーを反応させる。

【0028】

【化 1 5】

合成ルート1



合成ルート2) n 個 ($n \geq 3$) のエポキシ基を有するポリエポキシドの少なくとも1個のエポキシ基をトリメチルアミン等のトリアルキルアミンを反応させてカチオン化し、残る m 個 ($m \geq 2$) のエポキシ基に(メタ)アクリル酸 ※

※リル酸を反応させる。

【 0 0 2 9 】

【化 1 6】

16

[illegible]

【化 17】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$$

【化 1 8】

✖

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{HO}-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$$

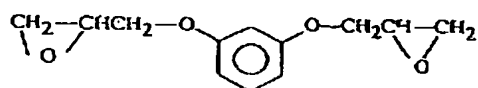
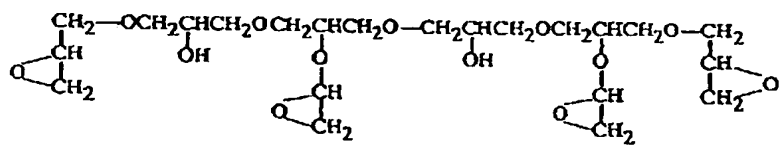
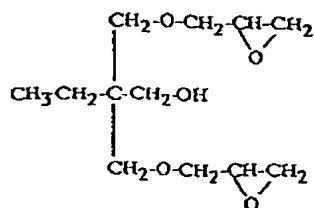
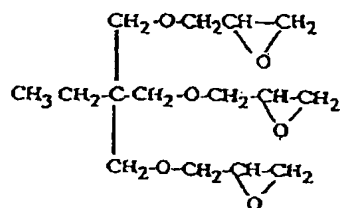
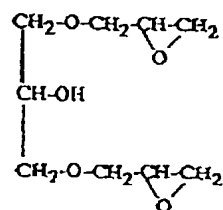
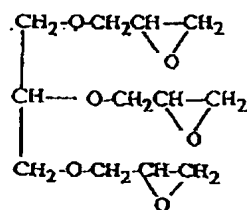
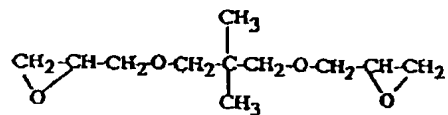
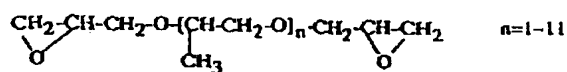
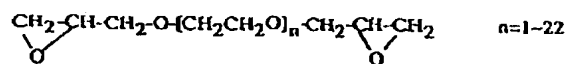
$$\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ {}^3\text{HC}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \\ | \qquad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \end{array}$$

【化 19】

【0032】ここで合成ルート1、2で使用するポリ ★

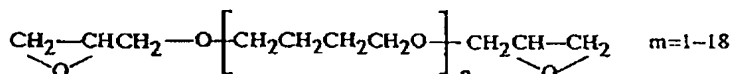
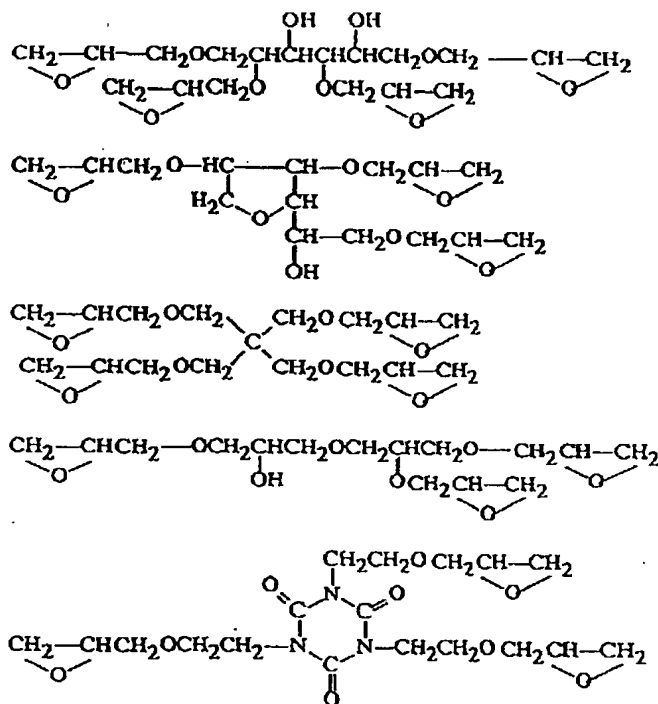
17

18



【0034】

【化20】



以上示したようなポリグリシジルエーテル以外の物質、より多くのグリシジル基を有する化合物などからも、本発明で使用する一般式(1)～(6)の化合物の合成は基本的に可能である。多官能エポキシドの市販物質としては、デナコールEX-810、デナコールEX-811、デナコールEX-851、デナコールEX-830、デナコールEX-832、デナコールEX-841、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-921、デナコールEX-931、デナコールEX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-221、デナコールEX-721、デナコールEX-313、デナコールEX-321(以上、商品名、ナガセ化成工業(株))等がある。

【0035】次に、合成ルート1で用いられる第3級アミンを持つアクリルモノマーを例示する。

【0036】N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート
 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート

$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2)$

* N,N-ジメチルメタアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド

30 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノ2-ヒドロキシプロピルアクリルアミド

$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

N,N-ジメチルアミノ2-ヒドロキシプロピルメタアクリルアミド

40 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

【0037】合成ルート3で用いられる1分子中に3個以上のアクリロイル基を有する化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレートのような3個以上の水酸基からなるポリオール(メタ)アクリル酸エステル、3以上のエポキシドからなるポリエポキシドの(メタ)アクリル酸エステルを利用することが出来る。3個以上の水酸基からなるポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリン、1, 2, 6ヘキサントリオール、1, 3, 5ペンタントリオール、

* 50

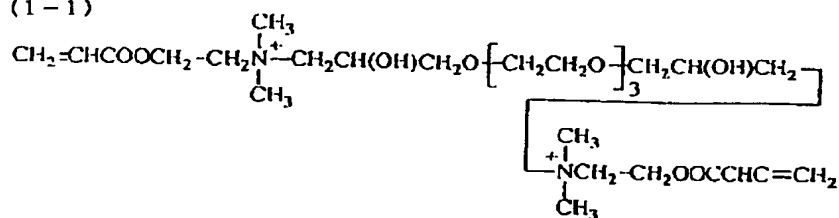
21

1, 2, 5ペンタントリオール、1, 2, 4ブタントリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、糖アルコール類等がある。

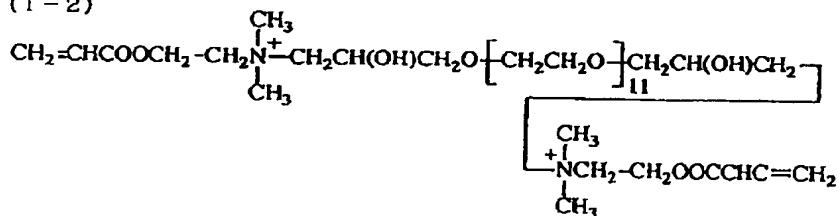
【0038】合成ルート4で用いられる1個以上の水酸基を有するポリアクリロイル化合物は、上記ポリオールの部分（メタ）アクリル酸エステル、前記したポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸エステル（商品としては、光重合性オリゴマーの一群としてのエポキシアクリレート類）が用いられる。合成ルート4で用いられるカチオン化剤としては、ワイステックスE-100、あるいは、ワイステックスN-50（商品名、ナガセ化成工業（株））などのグリシジル基とカチオン基を合わ *

合成ルート1

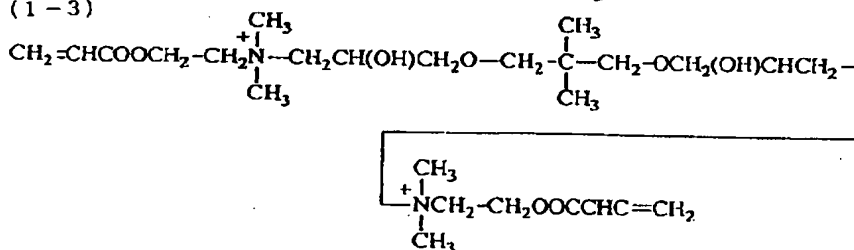
(1-1)



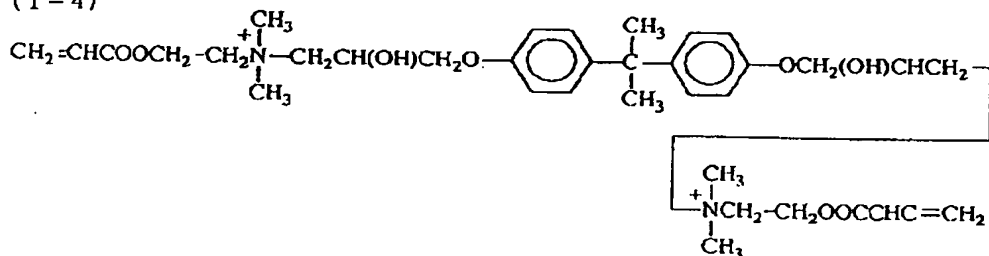
(1-2)



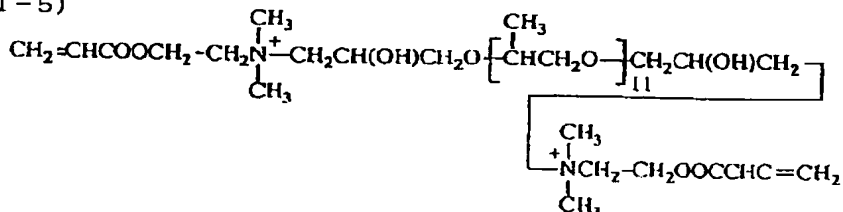
(1-3)



(1-4)



(1-5)



22

* せ持つ化合物が適用する物質として挙げられる。

【0039】また、本発明の前記一般式（1）～（6）の化合物の合成ルートとしては、分子末端に2以上のハロメチル基を有する化合物を、第3級アミンモノマーと反応させるルートも可能である。しかしながら、工業的には、分子末端に2以上のクロルメチル基を有する化合物は非常に少なく、前記した水溶性のポリエポキシドを利用することが便利である。

【0040】上記合成ルート1～4で合成され、本発明で好適に用いられる化合物を以下に例示する。

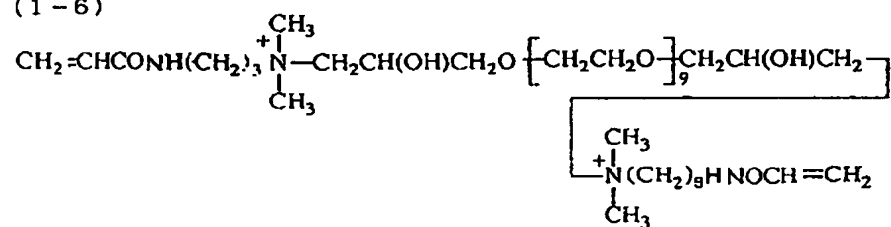
【0041】

【化21】

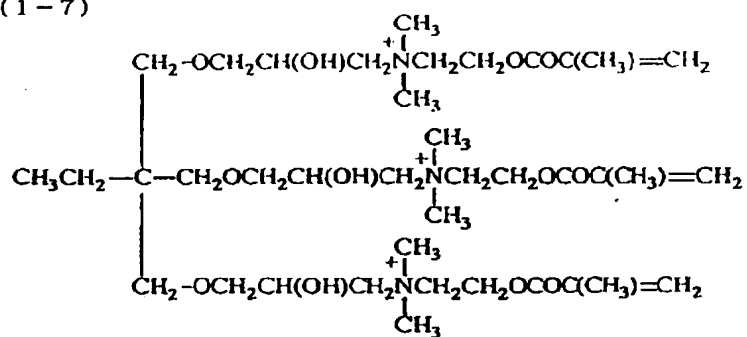
【0042】

【化22】

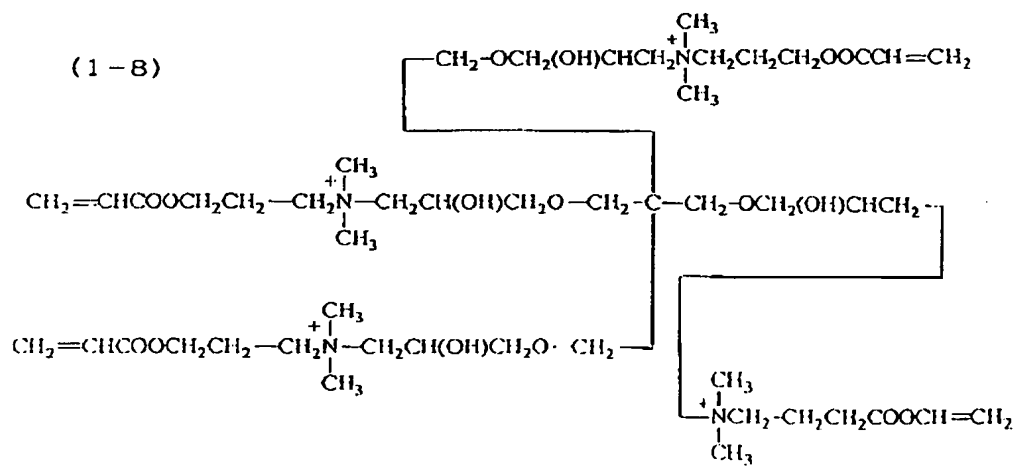
(1-6)



(1-7)



(1-8)

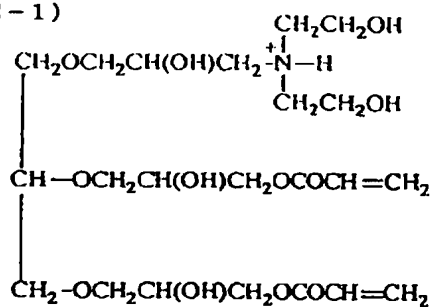


【0043】

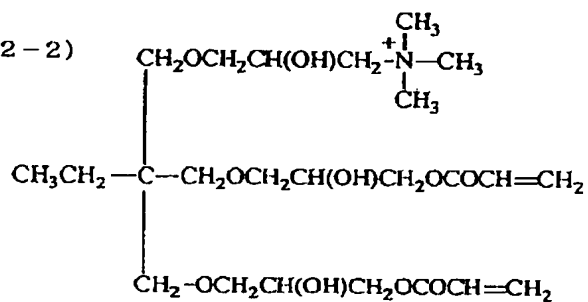
【化23】

合成ルート 2

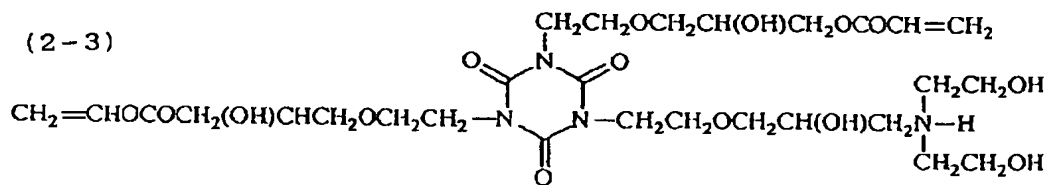
(2-1)



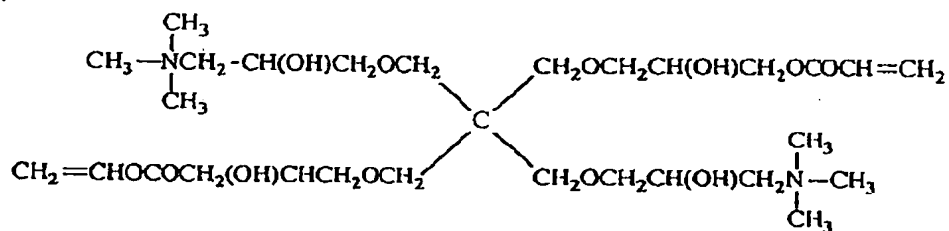
(2-2)



(2-3)



(2-4)



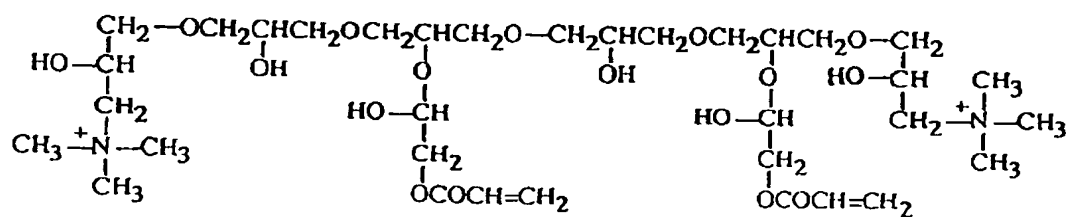
【0044】

【化24】

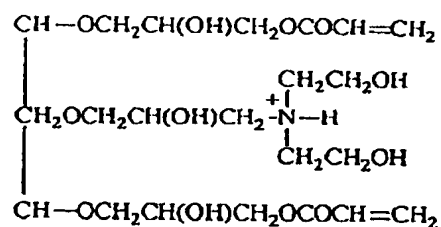
27

28

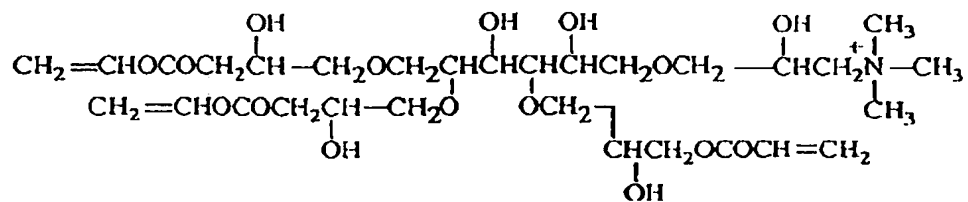
(2-5)



(2-6)



(2-7)

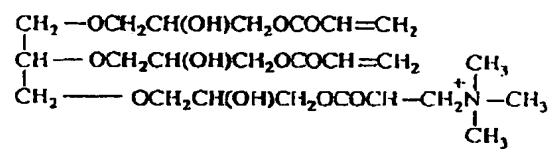


【0045】

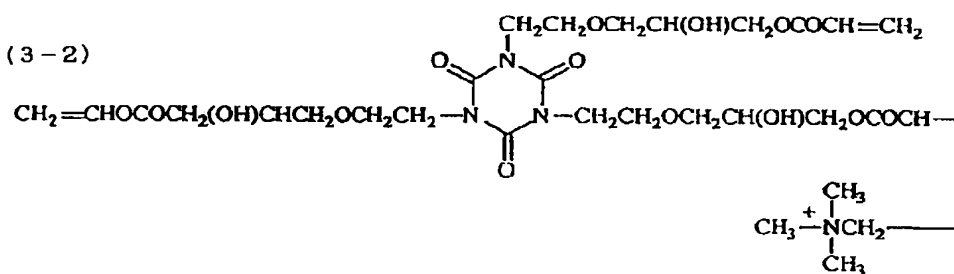
【化25】

合成ルート3

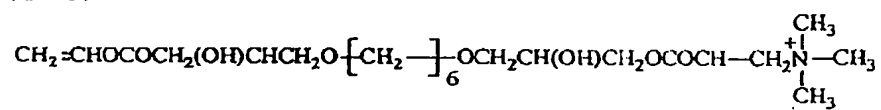
(3-1)



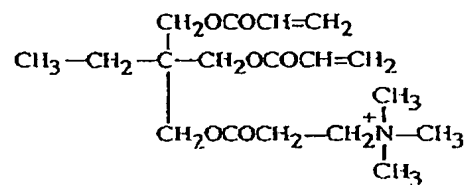
(3-2)



(3-3)



(3-4)

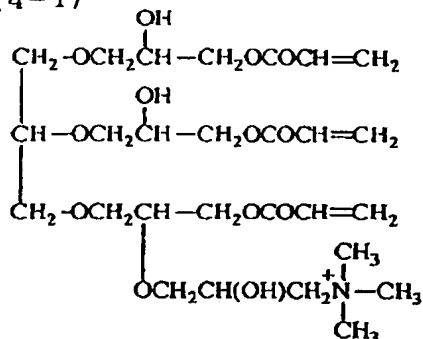


【0046】

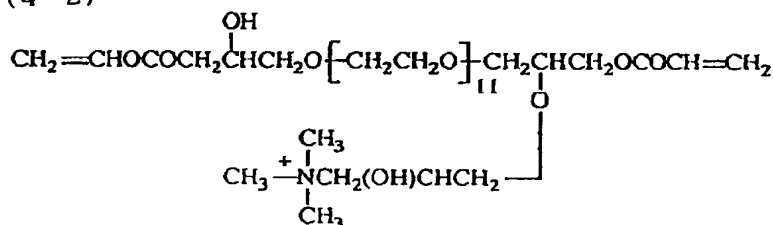
【化26】

合成ルート 4

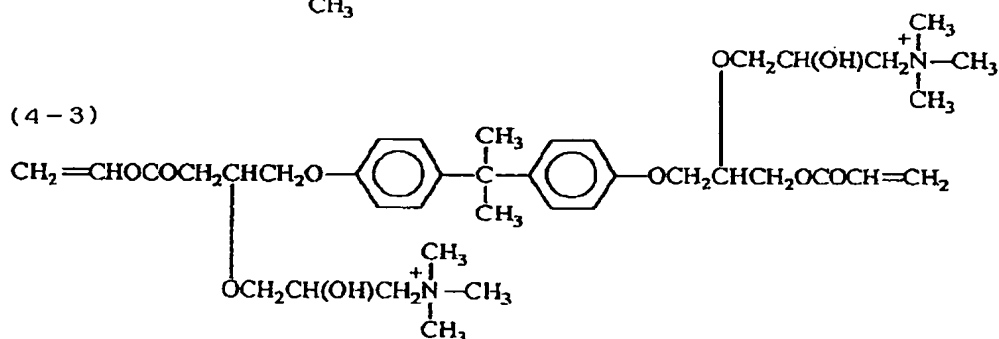
(4-1)



(4-2)



(4-3)



本発明の前記した4種の合成ルート、及び6種の一般式に包含される化合物の中で、機能と工業的な製造の容易性から、好ましい物質につきその理想的化学構造を示した。ここで理想的とは、原料として用いるエポキシ樹脂などの工業製品には、異性体などの副生成物、エポキシ樹脂に含有されるエピクロロヒドリンの過剰反応物、エポキシ樹脂の加水分解物を一定の量で不可避免的に含む場合が多いので、与えられている構造から主として生成する構造を示しているという意味である。これらの化合物の構造は非常に広いが用途に応じた機能を得るために、最適な構造と合成ルートを選択し得ることを意味している。

【0047】以上説明した本発明の組成物を構成する基本的な成分である一般式(1)～(6)の化合物は、インク受容層の構成材料として組成物に含まれ、インク受容層においてその化合物に起因する紫外線硬化性、染着性等の作用が発現するのであれば、その含有量は特に制限されず、所望の性能、成膜法等に応じて組成物の最適な組成比を適宜選定すればよい。

【0048】ただし、一般式(1)～(6)の化合物が、上記作用を良好に発現するには、組成物中25重量

*%以上含有されていることが望ましく、更に50重量%以上含有されていることが好ましい。より好ましい多くの例では55重量%～98重量%含有されている事が良い。

【0049】<重合開始剤>本発明の組成物は、活性エネルギー線によって賦活化され得る開始剤を更に含有できる。この様な重合開始剤を一般式(1)～(6)のカチオン性のポリアクリロイル化合物と混合すれば、紫外線等の照射を行なって短時間に重合体固体層(インク受容層)を形成できる。

40 【0050】この重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1,4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロ

* 50

ピル) ケトン、p-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、p-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾインエーテル類；ベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3'-ビス(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(N, N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4', 4"-ジエチルイソフタロフェン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチル-オキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；チオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等のキサントン類；ジアセチル、ベンジル等のジケトン類；2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、カンファ-キノン、ジベンゾスベロン、9, 10-フェナンスレンキノン等のキノン類である。また、可視光感光性があり、白色顔料系に適した開始剤としての、CGI1700、CGI149 (商品名、ビスアシルフォスフィンオキサイドをベースにしたブレンド製品、日本チバガイギ社製) 等も分散系では有用である。

【0051】この重合開始剤の含有量は、一般式(1)～(6)の化合物100重量部当り1重量部～10重量部程度が好ましく、一般式(1)～(6)の化合物以外の化合物が併用されている場合には、全固形分100重量部当り1重量部～10重量部程度が好ましい。

【0052】＜アクリル系光重合性化合物＞本発明のインク受容層組成物は、1分子中にアクリロイル基を2個以上有しカチオン基を有しない光重合性化合物、すなわち従来から知られている各種のアクリル系光重合性化合物を更に含有できる。この従来のアクリル系光重合性化合物はカチオン基を有しないから染料染着性は無いが、固体層(インク受容層)それ自身の親水性と疎水性のバランスの調節、基材への密着性のアップ、固体層の膜物性(固さ、たわみ易さ)の調節に有用である。カチオン基を有する重合性モノマーのみでインク受容層を形成すると、例えば、その層があまりに高い親水性を持つので基材のカールなどが起こることがある。カチオン基を有しないアクリル系光重合性化合物を併用することは、こ

のような性質の調節に有効である。

【0053】このカチオン基を有しないアクリル系光重合性化合物は、多価アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ウレタン変性されたポリエーテルまたはポリエステル等の(メタ)アクリル酸エステル類、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル等である。

【0054】具体的な例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラフラングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルまたはポリウレタンの(メタ)アクリル酸エステル類：商品名アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6250、アロニックスM-6300、アロニックスM-6400、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8100 (以上、東亜合成化学工業(株)製)、カヤラッドDPCA-120、カヤラッドDPCA-20、カヤラッドDPCA-30、カヤラッドDPCA-60、カヤラッドR-526、カヤラッドR-629、カヤラッドR-644、(以上、日本化薬(株)製)がある。

【0055】また、エポキシ樹脂から由来する化合物の具体的な例としては、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌール酸トリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ノボラック型エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノール型エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステルなど1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物の(メタ)アクリル酸エステル類：商品名デナコールアクリレートDM201、DM-811、DM-851、DM-832、DA-911、DA-920、DA-931、DA-314、DA-701、DA-721、DA-722、(以上、ナガセ化成工業(株)製)等がある。

【0056】このカチオン基を有しないアクリル系光重合性化合物の含有量は、一般式(1)～(6)の化合物100重量部当り10重量部～200重量部程度が好ま

しい。

【0057】また、これらの多官能モノマーに加えて、粘度を低く調節する目的で、合成ルート1で使用される第3級アミンを有する1官能性アクリルモノマーの4級化物を用いることもできる。これらの例としては、カチオン化の為のモノマーとして前記した物質がすべて含まれる。

【0058】＜水溶性高分子＞本発明の組成物は、水溶性高分子を更に含有できる。この水溶性高分子を含有させることによって、インク受容層のインクの吸収量と吸収速度を調節できる。水溶性高分子の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルスターチ、ポリエチルオキサゾリン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックコポリマー等の市販の水溶性または水膨潤性ポリマーである。

【0059】特に好ましいのは、ポリビニルアルコール、カチオン化されたポリビニルアルコール、カチオン化されたデンプン、カチオン性モノマーが少なくとも15モル%以上共重合されている水溶性アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリオキシエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックコポリマーである。

【0060】この水溶性高分子の含有量は、組成物中5重量%～50重量%が好ましい。

【0061】＜溶剤成分＞本発明の活性エネルギー線重合性組成物に用いる溶剤成分としては、水、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の水混和性を有する極性溶剤及びこれらの混合物である。好ましい混合溶剤の例としては、水／イソプロピルアルコール＝50：50（重量比）、エチレングリコールモノメチルエーテル／イソプロピルアルコール＝50：50、エチレングリコールモノエチルエーテル／メチルエチルケトン＝60：40、N-メチル-2-ピロリドン／水＝70：30、水／アセトニトリル＝50：50等が挙げられる。

【0062】＜微粒子＞本発明の組成物をインクジェット用紙の製造に用いる場合は、より早い吸収性（速度、吸収量）または白色度を付与する目的で、従来から用いられている、空隙率の高い微粒子材料、白色顔料を分散して配合してもよい。そのような微粒子材料としては、シリカ、炭酸マグネシウム、アルミナ、タルク、クレ

* イ、酸化チタン等の無機化合物類；アクリル系、スチレン系、シリコーン系、ビニル系、フッ素系、尿素樹脂系などの有機微粒子類が挙げられる。この微粒子の含有量は、組成物中3重量%～30重量%が好ましい。

【0063】＜記録媒体の製造方法＞本発明の組成物は、例えば、非吸収性の基材に対してインクジェットプリンタを用いた印刷等を行うに先だって、その基材に塗布硬化されることにより記録媒体として用いられる。この塗布方法としては、スピンナー、ロールコーター、スプレイコーター、スクリーン印刷など既存の塗布手段の何れでも適用可能である。その様な塗布を行った後、必要ならば溶剤の蒸発乾燥を行い、電子線照射、紫外線照射などの活性エネルギー線の付与によって重合固体化させる。

【0064】本発明の組成物は、紙やプラスチックフィルムのみならず、金属板、プラスチック板もしくは成形品、ゴム、セラミクス、布、皮革、ガラス、食品、等の種々の吸収性の無い基材にインク受容性を付与する目的で用い得る。そのための塗布方法としては、ロールコーター、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スピンコーター、スプレイコーター、ディップコーター、バーコーターなどの塗布方法、あるいは別に製膜したものを転写する方法も可能である。また粘度が、5センチポイズ以下程度になるように溶剤で希釈し、インクジェット記録インキ化して塗布することも原理的には可能である。このような種々の方法の中で、無溶剤では行なえない方法もあるが、その場合には、適宜、水、アルコール、酢酸エステル、ケトン類を溶剤として用いれば良い。

【0065】＜OHP用支持体フィルム＞本発明の組成物は、透明性があり、かつインク吸収性、染色性に優れるので、オーバーヘッドプロジェクタ用のシート（OHPフィルム）の製造にも好適である。そのようなシートの製造に使用する支持体には、グラフィックアートに使用される種類のフィルムが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリスルホン、脂肪族ポリエステルフィルム等がある。

【0066】

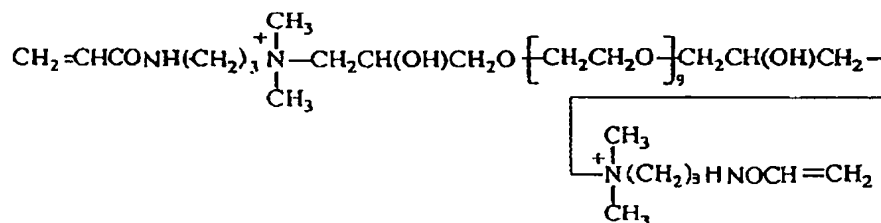
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。なお、以下の記載においては「部」は特に示さない限り重量基準である

＜合成例1＞先に説明した合成ルート1に従い、以下の様にして一般式（1）に包含される先の例示化合物（1-6）を合成した。

【0067】

【化27】

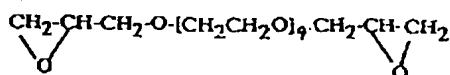
*



まず、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル
 [商品名デナコールEX-832、エポキシ当量280、エチレンオキシドの付加モル数=約9、ナガセ化成工業(株)製、この理想的構造($n=9$ の分子量=526)は以下のとおりである。]

【 0 0 6 8 】

【化 2 8】



の140gに、触媒として10gのエチルアルコールおよび50mlの水を加えた。これに75g(約0.5モル)のN,N-ジメチルアミノ2-ヒドロキシプロピルアクリルアミドを加え、圧力反応容器中で均一に混合した後、反応容器を密封し、攪拌しながら約75℃で20時間加熱した。反応終了後、減圧下で水および未反応のN,N-ジメチルアミノ2-ヒドロキシプロピルアクリルアミドを除去して、生成物(1-6)を粘稠液体(水分量15%)として取り出した。

【0069】この生成物の平均的な二重結合数を反応した臭素の重量から求め、カチオン化度をポリビニル硫酸カリウムを用いたコロイド滴定法によって求めた。結果は以下のとおりであった。なお、本明細書の以下の記載では、二重結合当量とは、二重結合1個当りの分子量、カチオン当量とは、カチオン基1個当りの分子量をそれぞれ表わすものとする。

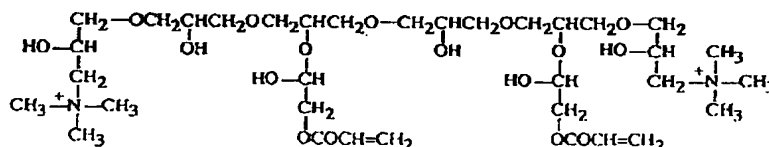
【 0 0 7 0 】

【表 1】

表 1

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	425	425
測定値	4.0×10^2	4.1×10^2

原料として用いたデナコールEX-832はそれ自体エ *



まず、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル〔商品名 ※ ※デナコールEX512、エポキシ当量173 ナガセ化

* チレンオキシドの付加モル数において分布を持った工業材料であるが、平均量としては、上記結果から 1 分子当たり 2 個の二重結合とカチオン基が導入されたと判断される。

【0071】また、プロトンNMRおよび C_{13} NMRを用い、原料物質であるデナコールEX-832からのエポキシドの消滅と、合成した物質中のカチオン基の生成を確認した。すなわち、

(1) 原料物質からは、プロトンNMRによって、グリシジル基末端の $-\text{CH}-\text{CH}_2$ に付属するメチレン基のケミカルシフト値 $\delta = 2.5 \sim 3.0$ が確認された。一方、生成物からは、このケミカルシフトには、スペクトルが消失していた。

(2) 原料物質である第3級アミンモノマー (N-ジメチルアミノ2-ヒドロキシプロピルアクリルアミド) に存在する、N-CH₃ に帰属されるケミカルシフト値 $\delta = 2.3 \sim 2.8$ にスペクトルが確認された。一方、生成物からは、第4級アンモニウム N⁺CH₃ に帰属される $\delta = 3.2 \sim 3.3$ へのスペクトルシフトが起こっていることを確認した。

(3) 生成物の C_{13} NMRから $N^+ - CH_3$ に帰属されるピーク： $\delta = 52 \sim 53$ に生成していることを確認した。

【0072】以上の臭素化度（＝二重結合濃度）、コロイド滴定（カチオン化度）、NMRの結果から、本実施例の合成反応によって、反応が予定どおり進行し、目的の化合物が確かに生成していることが確認された。

【0073】＜合成例2＞先に説明した合成ルート2に従い、以下の様にして一般式(5)に含まれる先の例示化合物(2-5)を合成した。

【 0 0 7 4 】

【化 2 9】

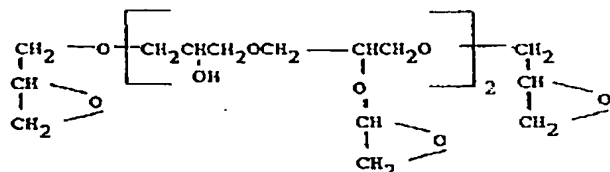
40

39

成工業（株）製、この理想的構造（ $n \approx 2$ ）は以下のとおりである。]

【0075】

【化30】



の350g（約2当量）に、触媒として20gのエチルアルコールおよび100gの水を加え、トリメチルアミン塩酸塩195g（1モル）を溶解して反応混合物とした。

【0076】これを合成例1と同様にして圧力反応容器中で均一に混合した後、反応容器を密封し、攪拌しながら約60℃で、15時間加熱した。反応終了後、減圧下で水、および未反応のトリメチルアミン塩酸塩を除去して生成物を粘稠液体として取り出した。この中間物のエポキシ当量は、530であった。中間物の純分250gと、アクリル酸40gを混合し生成する水を還流除去しつつ80℃で6時間反応を行ない、中間物のアクリル酸エステル化を終了させた。反応終了後、生成物を水に溶解し、次いで50℃で減圧乾燥して水分と未反応のアクリル酸を除去して生成物を得た。

【0077】この最終生成物（2-5）は水分量12%であった。合成例1と同様にして、この生成物の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

【0078】

【表2】

表 2

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	514	566
測定値	5.8×10^2	5.2×10^2

また、合成例2の化合物につき、プロトンNMRおよび C_{13} NMRの測定を行ない、合成例1と同様に、第4級アンモニウム基の生成を確認した。

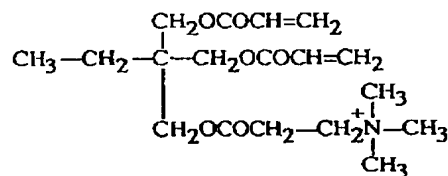
【0079】<合成例3>先に説明した合成ルート3に従い、以下の様にして一般式（4）に包含される先の例示化合物（3-4）を合成した。

【0080】

【化31】

(21)

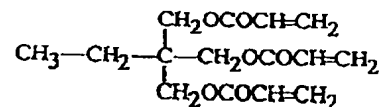
40



* まず、3個のアクリロイル基を有する光重合性オリゴマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート〔商品名アロニクス、東和合成（株）製、この化学構造は以下のとおりである。]

【0081】

【化32】



の300g（約1モル）を窒素雰囲気下、50℃で強く攪拌しながらトリメチルアミン塩酸塩32g（約1/3モル）と反応させて生成物を得た。

20 【0082】合成例1と同様にして、この最終生成物（3-4）の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

【0083】

【表3】

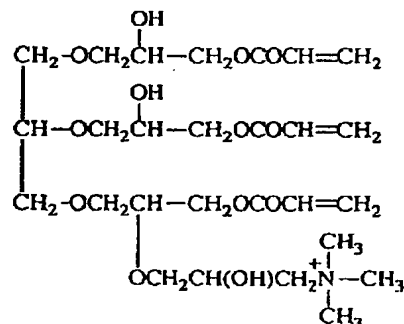
表 3

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	198	396
測定値	2.0×10^2	4.0×10^2

<合成例4>先に説明した合成ルート4に従い、以下の様にして一般式（4）に包含される先の例示化合物（4-1）を合成した。

【0084】

【化33】



*

まず、エポキシ樹脂のアクリル酸エステルであるグリセリントリグリシジルエーテル〔商品名DA-314、ナガセ化成工業（株）製、この理想的な化学構造（分子量

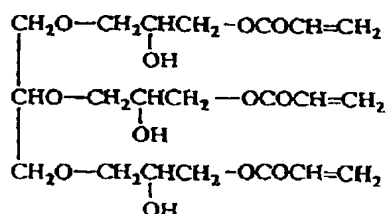
50

41

476) は以下のとおりである。]

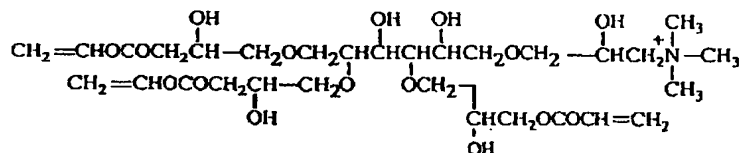
【0085】

【化 3 4】



の480gに、カチオン化剤である2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名ワイステックスE-100）の60g（約0.4モル）を加え、70℃で8時間攪拌した。このようにしてDA-314の持つ水酸基の一部をカチオン化させた。この反応の場合、反応部位である水酸基が複数（2～3個 平均2.4個）あるので、生成物は必然的に混合物になっていると考えられる。

【0086】合成例1と同様にして、この生成物（4-*



まず、ソルビトールポリグリシジルエーテル〔商品名デナコールEX-611、エポキシ当量170、ナガセ化成工業(株)製〕を反応原料として用い、反応ルート2に従って、EX-611の340gに対して、トリメチルアミン塩酸塩0.5モルとアクリル酸1.5モルを順次反応させて生成物を得た。

【0089】合成例1と同様にして、この生成物（2-7）の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

【 0 0 9 0 】

【表 5】

表 5

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	289	579
測定値	3.0×10^3	5.6×10^2

<合成例 6>先に説明した合成ルート 1 に従い、以下の ※

42

* 1) の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

【 0 0 8 7 】

【表 4】

表 4

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	270	1350
測定値	2.65×10^2	1.4×10^3

<合成例 5>先に説明した合成ルート 2 に従い、以下の様にして一般式 (6) に包含される先の例示化合物 (2-7) を合成した。

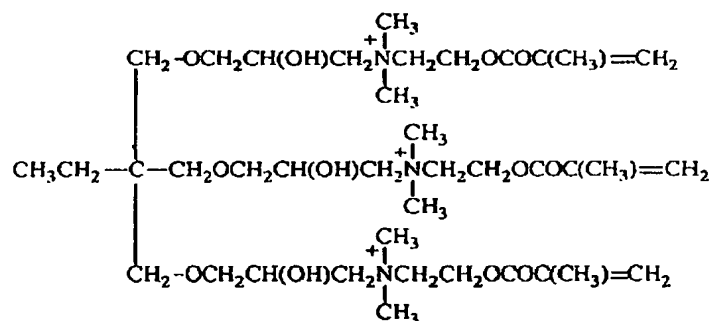
【 0 0 8 8 】

【化 3 5】

※様にして一般式(2)に包含される先の例示化合物(1-7)を合成した。

【 0 0 9 1 】

【化 3 6】



まず、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル
(商品名デナコールEX-321、エポキシ当量145、ナガセ化成工業(株)製)290gと、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート314gを用いて合成例1と同様にしてアクリルカチオン化反応を行ない生成物を得た。

【0092】合成例1と同様にして、この生成物(1-7)の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

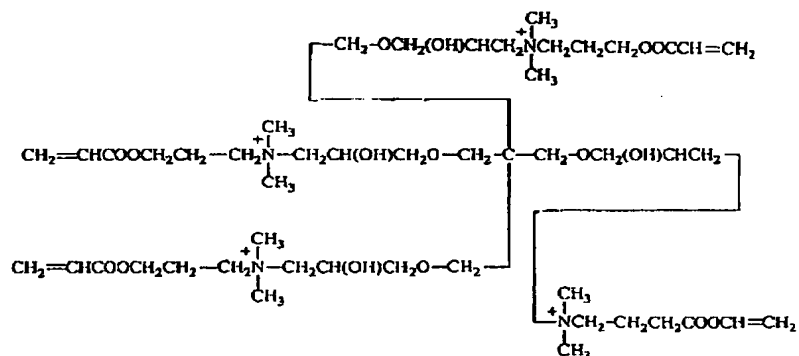
【0093】

【表6】

表 6

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	229	229
測定値	2.3×10^2	2.2×10^2

<合成例7>先に説明した合成ルート1に従い、以下の *



まず、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル
(商品名デナコールEX-411、エポキシ当量231、ナガセ化成工業(株)製)を反応原料として用い、合成ルート1に従って、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートを反応させて生成物を得た。

【0095】合成例1と同様にして、この生成物EX-411QA2の臭素価、カチオン化度をそれぞれ測定した。結果は以下のとおりであった。

【0096】

* 様にして一般式(3)に包含される先の例示化合物(1-8)を合成した。

【0094】

【化37】

20

※【表7】

※50

表 7

	二重結合当量	カチオン当量
理論値	388	388
測定値	3.9×10^2	3.7×10^2

<実施例 1>

・化合物 1-6 97 部

・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-

フェニル-1-オン (イルガキュア

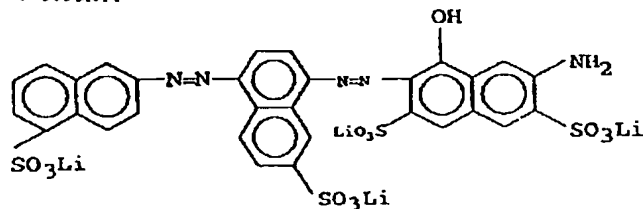
1173 日本チバガイギー社製) 3 部

・イソプロピルアルコール (IPA) 15 部

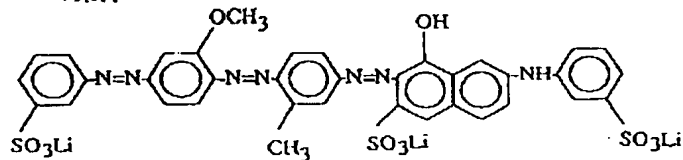
から成る組成物を、85 μ m の厚さのポリエチレンテレ

フタレートフィルムにパーコータにて塗布し、70℃に *

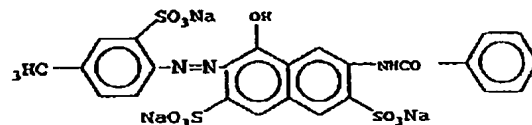
ブラック染料



ブラック染料



マゼンタ染料



<実施例 2>

・化合物 2-5 (合成例 2) 70.0 部

・ポリエチレングリコール 400 ジ

アクリレート 30.0 部

・イルガキュア 184 (紫外線重合

開始剤、日本チバガイギー社製) 4.0 部

・IPA 40 部

から成る組成物を、85 μ m の厚さのポリエチレンテレ

フタレートフィルムにパーコータにて塗布し、乾燥厚さ

15 μ m の層とした。このフィルムに高圧水銀灯から、

積算で 200 mJ/cm² の紫外線を照射し重合させ ※50

* て 3 分乾燥し、乾燥厚さ約 10 μ m の層とした。このフ
ィルムに高圧水銀灯から、積算で 150 mJ/cm²
(365 nm 付近の光量) の紫外線を照射し重合させて
インク受容層とした。

【0097】次いでこのフィルムを、下記の 6 種のイン
クジェット用染料水溶液 (8~10 重量%濃度) に 60
秒浸漬した。染料水溶液に浸漬したフィルムは、水洗
し、乾燥したところ透明で濃い着色状態となった。この
染色フィルムは、それ以上の水洗によつては染料が溶出
することはなく、良好な染色状態であった。

【0098】染色に用いた染料: C.I. Food Black 2,
C.I. Direct Blue 199, C.I. Direct Yellow 86、及び、

【0099】

【化 38】

※た。このフィルムを、実施例 1 の各染料を用いて作成し
たインクジェットインクを用いて、実施例 1 と同様な方
法で染色試験を行った。その結果良好な染色性、密着性
を示した。なおここで用いたインクの媒体組成は、水:
チオジグリコール: 尿素: IPA = 80:10:5:5
(重量比率)、染料濃度 3% である。

【0100】<実施例 3>

・化合物 3-4 (合成例 3) 60.0 部

・カヤラッド DPCA 30 (日本化

薬 (株) 製) 30 部

・カチオン化 PVA (カチオン化

度10% 分子量 1.5×10^4)

20%水溶液

50.0部

・イルガキュア651

3.5部

から成る組成物をバーコーターにて、 $100\mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥厚 $15\mu\text{m}$ で塗布した。乾燥は、 80°C の熱風オーブン中で10分行った。乾燥後、実施例1と同様にして積算で $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量で紫外線硬化を行った。このフィルムを用いて、カラーインクジェットプリンタによる印字を行った。

【0101】用いたカラーインクジェットプリンタは、キヤノン製BJC-600J(商品名)、印字は、ブラック、イエロー、シアン、マゼンタ、レッド、ブルー、グリーンの7色のそれぞれの $2 \times 2\text{cm}$ の、独立したベタパターンが描かれるようにした。その結果どのパターンもインクが溢れ出すことなく境界がはっきりとしており、鮮明なカラーチャートが作成された。

【0102】<実施例4>

・化合物4-1(合成例4) 70.0部

・エポキシアクリレートDA314

(ナガセ化成工業(株)製) 30.0部

・CGI1700(可視光感光性

開始剤 日本チバガイギー社製) 4.0部

・酸化チタン(CR-50、石原産

業(株)製) 7.0部

・分散剤(フォスファノールRE610

のモノエタノールアミン塩、東邦化学

(株)製) 1.0部

・水 70.0部

・IPA 30.0部

以上の成分をウルトラホモジナイザーを用い、 8000rpm にて15分間分散処理し、白色の分散体を作成した。この分散体をバーコーターにて、ポリカーボネート板上に乾燥厚 $15\mu\text{m}$ に塗布した。次いで、紫外線照射装置にて、積算 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を行い硬化させた。この基板に実施例3と同様のカラーインクジェットプリンタにて、カラー印刷を行った。その結果、インク吸収性、色彩性、耐水性のいずれにおいても良好な印刷物が得られた。とりわけ、インク吸収層が白色となっているので、色の反射濃度において優れたものであった。

【0103】<実施例5>

・化合物2-7(合成例5) 70.0部

・エポキシアクリレートDA314 30.0部

・CGI1700 4.0部

・酸化チタン(CR-50) 7.0部

・分散剤(フォスファノールRE610

のモノエタノールアミン塩 1.0部

から成る組成物を実施例4と同様にして分散処理し、白色の感光性分散体とした。この分散体100部にカチオ

ン化PVA(カチオン化度10% 分子量 1.5×10^4) 20%水溶液50.0部を加え、水性塗料を得た。

【0104】この塗料を無色の不飽和ポリエステル板にロールコーターにて、 10μ の厚さに塗布した。硬化させた板は、表面が乾燥した状態にあり、保存しやすい性状であった。これを $80\text{W}/\text{cm}$ の高圧水銀灯のコンベアタイプの紫外線キュア装置にて、 $2\text{m}/\text{min}$ のライン速度で硬化させた。この白色板に、カラーインクジェットプリンタにて、人工大理石模様を印刷した。印刷は、インクを受容性において安定したものであった。

【0105】<実施例6>

・酸化チタン(CR-50) 25部

・スチレン-アクリル酸-アクリロニト

リル共重合体20%水溶液(50:

30:20モノマー重量比率 分子量

6500) 30部

・水 150部

・IPA 10部

以上の成分を良く混合し、容積 200ml のガラスビーズを用いてサンドミル分散を行い、酸化チタンの水性分散体を作成した(固形分約20%)。

【0106】この分散体100部に対して、

・化合物1-7(合成例6) 80部

・カチオン化デンプン(25%水溶液カ

チオン化度10%) 80部

を加え、水性白色感光性の塗料組成物とした。

【0107】この塗料を、 $100\mu\text{m}$ の厚さの非塗工紙(普通紙)にワイアーバーにて乾燥厚 $25\mu\text{m}$ となるように塗布し、 70°C のオーブン中で10分乾燥し、その後実施例5で用いたと同じ紫外線照射装置にて重合硬化させた。

【0108】このようにして作製した塗工紙を用いカラーインクジェットプリンタにて文書、画像、グラフがそれぞれ配置されたテストパターンを印刷した。その結果カラーインクの定着性に特に問題を生ずることなく、鮮明な発色の印刷ができることがわかった。印刷終了後、用紙に水を振り掛けて画像の耐水性を試験したところ染料がにじみ出すことはまったくなく優れた耐水性であった。

【0109】<実施例7>

・化合物1-8(合成例7) 96部

・イルガキュア184 4部

・エチレングリコールモノ

メチルエーテル 30部

から成る組成物をガラス基板にスピンナーにて乾燥厚 $3\mu\text{m}$ に塗布した。次いで 500W 超高圧水銀灯から、30秒紫外線を照射し光重合させた。この基板にレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)色染料を用いたインクジェットインクをモザイク状に印刷した。印刷後基板を 120°C で5分乾燥し、溶剤分を蒸発させ完全乾

燥させた。このようにして作製したフィルターガラスは、透過着色濃度、鮮明性において良好であった。作成したRGBフィルターガラスは、その後の洗浄処理においてなんら問題なく耐水性に優れたものであった。

【0110】＜実施例 8、9＞実施例 3 の組成物を下記の組成物に変更したことを除いて、実施例 3 と同様にして記録媒体を形成したところ、実施例 3 と同様の効果が得られた。

(実施例 8 の組成)

・化合物 4-1	25	部
・ブレンマー AB-350 (ポリエチレングリコールモノアクリレート)		
(n=6~8、日本油脂製)	25	部
・ジメチルアミノエチルアクリレート	40	部
・ヒドロキシエチルセルロース	10	部
・CGI-1700	3.5	部
・水/IPA (50/50:重量比)	50	部

(実施例 9 の組成)

・化合物 3-2	40	部
----------	----	---

*・N-メトキシアクリルアミド	20	部
・PEG200ジアクリレート	20	部
・ポリビニルピロリドン (PVP K-90、ISPテクノロジー製)	20	部
・イルガキュア 184	4	部
・水/IPA (50/50:重量比)	50	部

【0111】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、インクジェット用紙、OHP用紙等の製造、特に近年普及し始めたインクジェットカラープリンタの性能に適合し、良好な色彩発色性ととも、インク受容層が短時間の処理で形成できること、基材に対して高い密着性を有すること、インクの定着時間が短いこと、インク中の色材成分（染料、顔料）が強く染着すること、鮮明で解像度の高い画像が形成できること、堅牢度の高い樹脂層であること等の要求性能、とりわけ高い吸収能、吸収速度を持ち、特に色材の完全な染着性を満足させる樹脂組成物およびこれを用いた記録媒体を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/54	M N H			
290/06	M R R			
C 0 9 D 4/06	P E N			
// D 2 1 H 19/24				

(72) 発明者 西岡 裕子
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン株式会社内

※ (72) 発明者 木村 牧子
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン株式会社内
※ (72) 発明者 中田 佳恵
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン株式会社内